

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131698

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/54

(21)Application number : 11-307645

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

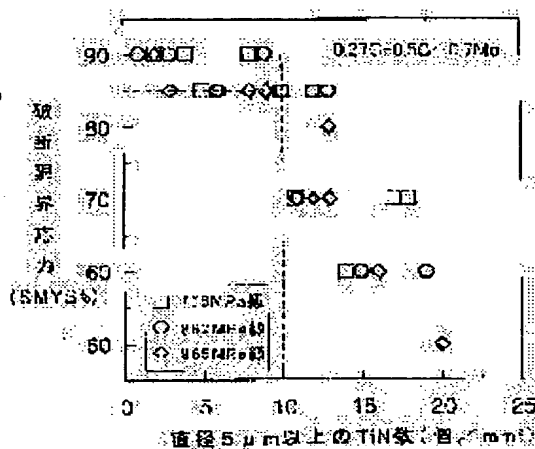
(72)Inventor : OMURA TOMOHIKO
KUSHIDA TAKAHIRO

(54) STEEL TUBE EXCELLENT IN SULFIDE STRESS CRACKING RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a steel tube provided with stable SSC resistance even in the case of being produced on a production line by an actual machine while having high strength in which yield stress is 758 MPa (110 ksi).

SOLUTION: This steel tube has a composition containing, by mass, 0.2 to 0.35% C, 0.05 to 0.5% Si, 0.1 to 1% Mn, 0.025% P, 0.01% S, 0.1 to 1.2% Cr, 0.1 to 1% Mo, 0.005 to 0.1% Al, 0.0001 to 0.01% B, 0.005 to 0.5% Nb, 0.005% N, 0.01% O (oxygen), 0.1% Ni, Ti: 0.005 to 0.03% and also 0.00008/N%, 0 to 0.5% V, 0 to 1% W, 0 to 0.1% Zr, 0 to 0.01% Ca, and the balance Fe with impurities, in which the number of TiN with a diameter of 5 μ m is 10 pieces per mm² of the cross section and having yield stress of 758 MPa.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131698

(P2001-131698A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 2 2 C 38/00

3 0 1

C 2 2 C 38/00

3 0 1 Z

38/54

38/54

3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-307645
 (22)出願日 平成11年10月28日(1999.10.28)

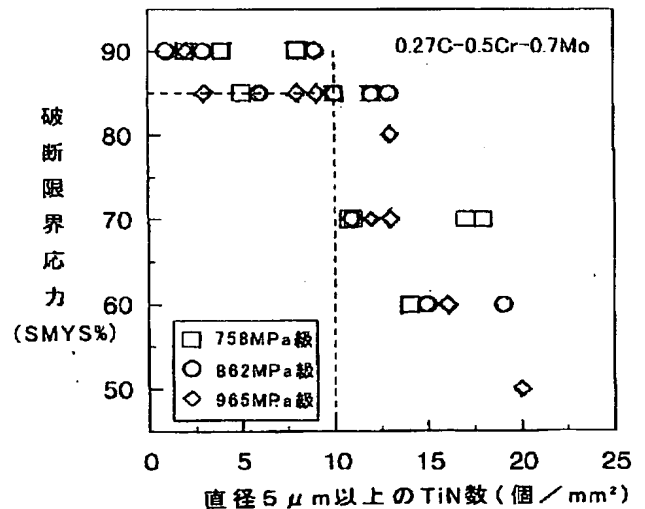
(71)出願人 000002118
 住友金属工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 (72)発明者 大村 朋彦
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
 友金属工業株式会社内
 (72)発明者 櫛田 隆弘
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
 友金属工業株式会社内
 (74)代理人 100103481
 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管

(57)【要約】

【課題】降伏応力が758MPa(110ksi)以上の高強度でありながら、実機による生産ラインで製造しても安定した耐SSC性を備えた鋼管の提供。

【解決手段】質量%で、C:0.2~0.35%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1%、P:0.025%以下、S:0.01%以下、Cr:0.1~1.2%、Mo:0.1~1%、Al:0.005~0.1%、B:0.0001~0.01%、Nb:0.005~0.5%、N:0.005%以下、O(酸素):0.01%以下、Ni:0.1%以下、Ti:0.005~0.03%で、かつ0.00008/N%以下、V:0~0.5%、W:0~1%、Zr:0~0.1%、Ca:0~0.01%を含み、残部はFeおよび不純物からなり、かつ直径5μm以上のTiNの数(個/mm²)が断面1mm²当たり10個以下である降伏応力が758MPa以上の鋼管。



【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%で、C：0.2～0.35%、Si：0.05～0.5%、Mn：0.1～1%、P：0.025%以下、S：0.01%以下、Cr：0.1～1.2%、Mo：0.1～1%、Al：0.005～0.1%、B：0.0001～0.01%、Nb：0.005～0.5%、N：0.005%以下、O（酸素）：0.01%以下、Ni：0.1%以下、Ti：0～0.03%で、かつ0.00008/N%以下、V：0～0.5%、W：0～1%、Zr：0～0.1%、Ca：0～0.01%を含み、残部はFeおよび不純物からなり、かつ直径5 μ m以上のTiNの数が断面1mm²当たり10個以下であることを特徴とする降伏応力が758MPa以上の耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油井やガス井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、輸送用のラインパイプさらには化学プラント用配管などに用いる耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のエネルギー事情の逼迫に伴い、これまで敬遠されてきた硫化水素を多く含む原油や天然ガスが活用される情勢になってきており、それらの掘削、輸送、および貯蔵等が必要となってきた。その上、油井やガス井の深井戸化、輸送効率の向上、さらには低コスト化のためにこの分野で用いられる鋼材、特に鋼管についてはこれまで以上に高強度化が要求されている。

【0003】すなわち、従来広く用いられていた耐硫化物応力割れ性に優れた、降伏応力（YS）が、552～621MPa（80ksi級：80～90ksi）の鋼管や621～686MPa（90ksi級：90～100ksi）の鋼管に代わって、最近では耐硫化物応力割れ性に優れた降伏応力が758～862MPa（110ksi級：110～125ksi）の高強度鋼管や862～965MPa（125ksi級）の高強度鋼管が使用されるようになった。さらには、降伏応力が965MPa（140ksi級：140ksi以上）以上の耐硫化物応力割れ性に優れた超高強度鋼管に対する要求も高まりつつある。

【0004】一般に、鋼材はその強度が増すほど硫化物応力割れ（以下、SSCと記す）性が大きくなる。従って、硫化水素を多く含む環境下で使用される鋼材の高強度化に対し、最も大きな課題となるのはSSCに対する抵抗性（以下、耐SSC性と記す）の改善である。

【0005】上記の耐SSC性の改善には、①鋼を高纯净度化する、②鋼材の組織をマルテンサイトが約80%以上の組織とする、③高温焼戻し処理する、④鋼材の組織を細粒組織とする、などの対策が講じられてきた。

【0006】SSCは、遅れ破壊と同様に水素脆化の一

種と考えられている。このため、オーステナイト粒界の強化、換言すればオーステナイト粒界の脆化の防止をおこなうことが耐SSC性の改善に有効と考えられ、不純物元素としてのPやSをできるだけ少なくするのが上記①の対策である。

【0007】一般に、鋼を焼入れ、焼戻しして同じ強度レベルに調質処理する場合の靱性は、不完全焼入れ組織を低温で焼戻し処理した場合よりも、充分な焼入れをおこなった組織を高温で焼戻し処理した方が遥かに優れているのはよく知られたことである。このような知見に基づいた耐SSC性改善対策が上記②と③である。

【0008】上記④の鋼材組織の細粒化対策は、鋼材の強度が高くなるとその脆性割れは主として結晶粒単位で進展するので、組織を細粒化すると割れに対する抑止力が増すという考えに基づいている。その上、細粒化そのものも強度上昇に寄与し、さらに、細粒化すれば単位体積当たりの粒界面積が増加するので間接的に不純物元素の粒界偏析が軽減され粒界脆化が防止されることから、組織の細粒化が耐SSC性の改善に有効であると考えられてきた。

【0009】鋼材組織の細粒化の手法として一般に利用されるのは、変態、加工変形および加工変形後の再結晶時の粒成長抑止などである。鋳造後の鋼塊を熱間で鋼管など所定の形状の鋼材に成形する際には、必然的に加工変形が加えられ、加工と再結晶の繰返しにより細粒化される。例えば、特開昭61-9519号公報には、急速加熱法を適用する「耐硫化物腐食割れ性に優れた高強度鋼の製法」が開示されている。特開昭59-232220号公報には、鋼を2回焼入れする「耐硫化物腐食割れ性に優れた高強度鋼の製法」が開示されている。

【0010】また最近、Nb、V等の微細炭窒化物を形成する元素を適正量添加すれば、耐SSC性の改善に有効であることも究明された。

【0011】特開平10-280037号公報には微細炭化物を形成するNbを多量含有した鋼を高温から焼入れることにより、耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管の製造方法が示されている。

【0012】特に降伏応力が758MPa以上の高強度鋼では、上記の種種の手法を用い実験室レベルで鋼板を製造して検討した結果では、耐SSC性の大きな改善効果が得られた。しかし、実管の製造工程で量産した場合は必ずしも充分な耐SSC性が得られないことが多かった。鋼の清浄度や熱処理条件の不安定なことがこれらの一因と考えられていたが、原因は明らかにされていなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、降伏応力が758MPa（110ksi）以上の高強度でありながら、実機による生産ラインで製造しても安定した耐SSC性を備えた鋼管を提供することにある。

【0014】具体的な耐SSC性の目標は、NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0177-96A法に規定された浴(硫化水素で飽和した25℃の0.5%酢酸+5%食塩水)中で定荷重試験をおこなった時の割れ発生限界応力(σ_{th})が鋼材の規格最小応力(SMYS: Simulated Minimum YSで75MPa級(110ksi級)であれば75MPa、862MPa級(125ksi級)であれば862MPaを示す)の85%以上であることである。この条件を満たせば、その鋼材は昨今の厳しい腐食環境下での使用に充分耐え得ることが知られている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、降伏応力が758MPa(110ksi)以上の高強度でありながら、実機による生産ラインで量産しても安定した耐SSC性を備えた鋼管を開発するため鋭意実験、検討した結果、下記の知見を得た。

【0016】a) 実管生産ラインで製造されたYSが758MPa以上の高強度鋼管の耐SSC性が不安定になるのは、耐SSC性を改善するために添加されているTiにより形成されるTi系窒化物、すなわちTiNの析出形態に起因している。

【0017】b) 耐SSC試験の結果、孔食の起点は粗大なTiNが露出した部位であり、TiNは酸不溶性、導電性であるため腐食環境でカソードサイトとして働いてTiN周囲の地鉄を溶解して孔食となり、その地鉄を溶解させる強さ(孔食の大きさ)は、TiNの大きさに依存している。

【0018】c) 大きな孔食は、その成長時には孔内部での腐食が顕著で、拡散性水素を鋼中にトラップし吸蔵水素を局部的に増大させる。そのような状態で孔底に応力集中が起こりSSCが発生する。

【0019】d) 孔食の発生する臨界のTiNの大きさは、直径5 μ mであり、直径が5 μ m未満の大きさのTiNは腐食の起点とならない。

【0020】e) しかし、直径が5 μ m以上の大きなTiNであっても、断面1mm²当たり10個以下の量ならば耐SSC性を損なうことはない。

【0021】f) したがって、Tiを含有させないか、含有させる場合は、TiNの大きさと析出量を規制する必要がある。

【0022】f) 上記のような機構で孔食を発生させて、実生産ラインで製造した鋼管の耐SSC性を顕著に低下させる介在物はTiN以外にない。

【0023】本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

【0024】質量%で、C: 0.2~0.35%、Si: 0.05~0.5%、Mn: 0.1~1%、P: 0.025%以下、S: 0.01%以下、Cr: 0.1~1.2%、Mo: 0.1~1%、Al: 0.005~0.1%、Ti: 0.03%以下で、かつ0.0000

8/N%以下、B: 0.0001~0.01%、Nb: 0.005~0.5%、N: 0.005%以下、O(酸素): 0.01%以下、Ni: 0.1%以下、Ti: 0~0.03%で、かつ0.00008/N%以下、V: 0~0.5%、W: 0~1%、Zr: 0~0.1%以下、Ca: 0~0.01%を含み、残部はFeおよび不純物からなり、かつ直径5 μ m以上のTiNの数が断面1mm²当たり10個以下である降伏応力が758MPa以上の耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管。

10 【0025】TiNの直径とは、前記断面を研磨して光学顕微鏡で観察したTiNの長短と短径の平均値とする。TiNは、EDX(エネルギー分散型X線マイクロアナライザー)等の成分分析手法を用いることにより同定でき、介在物中のTiの重量%が50%以上のものをTiNとする。また、1mm²当たり10個とは、1mm²当たりの個数を10箇所測定し、その平均値が10個であることを意味する。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の鋼管の化学組成およびTiNに関して規定した理由について詳しく説明する。なお化学組成の%は質量%を示す。

【0027】C: 0.2~0.35%

Cは、焼入れ性を高めて強度を向上させるのに有効な元素である。しかし、その含有量が0.2%未満では、焼入れ性が低下し耐SSC性が低下することがある。一方、0.35%を超えると、炭化物が増加して拡散性水素のトラップサイトが多くなって耐SSC性が低下する。さらに、焼割れ感受性も増大する。したがって、Cの含有量を0.2~0.35%とした。C含有量の好ましい上限は0.3%である。

【0028】Si: 0.05~0.5%

Siは、鋼の脱酸に有効な元素であり、焼戻し軟化抵抗を高めて耐SSC性を向上させる元素でもある。脱酸の目的からは0.05%以上の含有量とする必要がある。しかし、その含有量が0.5%を超えると靱性が低下するし、粒界強度が低くなるので耐SSC性も却って低下してしまう。したがって、Siの含有量は0.05~0.5%とした。なお、Si含有量の上限は0.3%とすることが好ましい。

40 【0029】Mn: 0.1~1%

Mnは、鋼の焼入れ性を確保するのに有効な元素である。この目的からは0.1%以上の含有量が必要である。しかし、1%を超えて含有させると粒界に偏析して耐SSC性および靱性の低下を招く。したがって、Mnの含有量を0.1~1%とした。なお、Mn含有量の上限は望ましくは0.5%である。

【0030】P: 0.025%以下

Pは不純物として鋼中に不可避免的に存在するが、粒界に偏析して耐SSC性を劣化させてしまう。特に、その含有量が0.025%を超えると耐SSC性の劣化が著し

くなる。このため、その含有量は0.025%以下にする必要がある。なお、耐SSC性を高めるためにPの含有量はできるだけ低くすることが望ましい。

【0031】S:0.01%以下

SはPと同様に不純物として鋼中に不可避免的に存在するが、粒界に偏析することと、硫化物系の介在物を多量に生成することによって耐SSC性を低下させてしまう。特に、その含有量が0.01%を超えると耐SSC性の低下が著しくなる。したがって、その含有量は0.01%以下にする必要がある。なお、耐SSC性を高めるためにSの含有量はできるだけ低くすることが望ましい。

【0032】Cr:0.1~1.2%

Crは、焼入れ性を上げるとともに焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能にし、耐SSC性を向上させる作用がある。前記の効果を確実に得るためにはCrの含有量は0.1%以上とする必要がある。しかし、Crを1.2%を超えて含有させると、硫化水素を含む酸性の湿潤環境ではCrが活性溶解して腐食速度が大きくなり、却って耐SSC性の低下を招く。したがって、Crの含有量を0.1~1.2%とした。なお、Cr含有量の上限は0.5%とすることが好ましい。

【0033】Mo:0.1~1%

Moは焼入れ性を向上させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能にし、耐SSC性を向上させる作用を有する。しかし、その含有量が0.1%未満では前記の効果が得られない。一方、1%を超えて含有させると、焼戻しで針状のMo炭化物が析出して拡散性水素をトラップして吸蔵水素濃度を増し、かつその周辺の応力集中により耐SSC性を却って低下させる。したがって、Moの含有量を0.1~1%とした。

【0034】Al:0.005~0.1%

Alは、鋼の脱酸に必要な元素である。しかし、その含有量が0.005%未満ではその効果は得難い。一方、0.1%を超えて含有させると粗大な Al_2O_3 介在物が多くなって靱性および耐SSC性が低下する。したがって、Alの含有量を0.005~0.1%とした。Al含有量の望ましい範囲は0.01~0.05%である。なお、本明細書でいうAlとは所謂「sol. Al (酸可溶Al)」のことである。

【0035】B:0.0001~0.01%

Bは、微量で鋼の焼入れ性を向上させる作用を有する。しかし、その含有量が0.0001%未満ではその効果が充分でなく、一方0.01%を超えると粒界に $Cr_{23}(C, B)_6$ を析出させ、靱性および耐SSC性が低下するため、Bの含有量は0.0001~0.01%とした。なお、B含有量の望ましい範囲は、0.0002~0.002%である。

【0036】Nb:0.005~0.5%

Nbは、通常の焼入れ、焼戻し熱処理では未固溶の炭化物として存在し、ピーニング効果により細粒化に有効な元

素である。また直接焼入れ法により焼入れ時に完全に固溶させれば、焼戻し軟化抵抗に活用でき、耐SSC性を高めることもできる。この効果を得るためにはNbを0.005%以上含有させる必要がある。一方、0.5%を超えて含有させると、Nb炭化物が拡散性水素のトラップサイトとなって水素吸蔵量が増えるので耐SSC性が低下する。したがって、Nbの含有量は0.005~0.5%とした。

【0037】N:0.005%以下

Nは不純物として鋼中に存在し、粒界に偏析して靱性および耐SSC性を低下させる。また、Tiと結合してTiNを形成するが、その含有量が0.005%を超えるとTiNが粗大化し、耐SSC性が著しく低下する。したがって、Nの含有量を0.005%以下とした。なお、Nは大気中などから溶鋼中に侵入し、その含有量を0(ゼロ)にすることは工業的に極めて難しいが、できるだけ少なくすることが望ましい。

【0038】O(酸素):0.01%以下

Oは不純物として鋼中に存在し、粒界に偏析して靱性および耐SSC性を低下させる。しかし、その含有量が0.01%までであれば許容できるので、Oの上限を0.01%とした。なお、Oは大気中などから溶鋼中に侵入し、その含有量を0(ゼロ)にすることは工業的に極めて難しいが、できるだけ少なくすることが望ましい。

【0039】Ni:0.1%以下

Niは不純物として鋼中に存在し、本発明で規定するの化学組成の鋼においては耐SSC性を低下させる。特に、Niの含有量が0.1%を超えると耐SSC性の低下が著しくなる。したがって、Niの含有量を0.1%以下とするが、できるだけ少なくすることが望ましい。

【0040】Ti:0~0.03%で、かつ0.0008/N%以下

Tiは本発明においては、TiNの形成と耐SSC性の相関の観点から、重要な元素の一つで、TiNの悪影響を避けるためには含有させないのがよい。しかし、Tiは鋼中の不純物であるNをTiNとして固定し、耐SSC性を改善する作用を有し、N固定に必要とするよりも過剰なTiは、炭化物となって微細に析出し、焼戻し軟化抵抗を高める効果を有する。また、Nの固定は、焼入れ性向上のために添加するBがBNとなるのを抑制し、Bを固溶状態に維持して十分な焼入れ性を確保するために有効である。したがって、必要により含有させる。含有させて上記効果を得るには、0.005%以上とするのが好ましい。一方、その含有量が0.03%を超えると、粗大なTiNが析出して孔食起点となり、耐SSC性を著しく低下させる。

【0041】また、TiNの大きさは耐SSC性に影響し、小さい程よいが、後述するように孔食の起点とならない直径が $5\mu m$ 未満の小さいTiNにするには、Ti

とNを下記の関係を満たすように制御する必要がある。

【0042】 $Ti \leq 0.00008/N$ (Ti 、 N は含有量で質量%)

Ti が上記の式を満たさない場合、粗大化した TiN が増加して耐SSC性を低下させる。この式は下記のような試験の結果求めたものである。

【0043】図2は、 Ti および N 含有量を種々変化させ鋼を熱間鍛造、熱間圧延した後、焼入れ、焼戻し熱処理を施した鋼板の縦断面を光学顕微鏡で観察し、 TiN の大きさと個数を求め、 N と Ti 含有量との関係で整理した図である。図中の数字は、 $1mm^2$ あたりの直径が $5\mu m$ 以上の TiN の個数を示す。この図から、直径が $5\mu m$ 以上の TiN の個が $1mm^2$ あたり10個以下になる Ti 含有量は $0.00008/N$ 以下であることが分かる。

【0044】図1は、直径が $5\mu m$ 以上の TiN の $1mm^2$ あたりの析出個数と耐SSC性との関係を示す図で、 $C:0.27\%$ 、 $Cr:0.5\%$ 、 $Mo:0.7\%$ を含有する鋼を基本にして Ti および N 含有量を種々変化させ、直径が $5\mu m$ 以上の TiN の $1mm^2$ あたりの個数の異なる鋼を製造して耐SSC試験をおこなった結果である。

【0045】図1から明らかなように、直径が $5\mu m$ 以上の TiN の個数が $1mm^2$ あたり10個以下ならば、破断限界応力が85%以上で、実用上問題ないことが分かる。このような試験から Ti 含有量は、 $0.00008/N$ 以下とした。

【0046】 $V:0\sim0.5\%$

V は必要により含有させる元素で、焼戻し時に微細な炭化物として析出して焼戻し軟化抵抗を高め、高温焼戻しを可能とすることにより耐SSC性を改善する作用を有する。含有させる場合、前記効果を確実に得るにため 0.005% 以上の含有量とすることが好ましい。一方、 0.5% を超えると効果が飽和して強化に寄与しなくなることに加え、 VC が拡散性水素のトラップサイトとなって水素吸蔵量が増えるので却って耐SSC性が低下する。このため、上限は 0.5% とした。

【0047】 $W:0\sim1\%$

W は必要により含有させる元素で、焼入れ性を高めるとともに、焼戻し軟化抵抗を高めて高温焼戻しを可能にし、耐SSC性を向上させる作用を有する。含有させる場合、前記効果を確実に発揮させるには、 0.3% 以上とすることが好ましい。しかし、 1% を超えて含有させると前記の効果が飽和するか、低下するのに加え、多量の炭化物が拡散性水素のトラップサイトとなって却って耐SSC性が低下する。したがって、 W の上限は 1% とした。なお、 W 含有量の上限は 0.7% とすることが好ましい。

【0048】 $Zr:0\sim0.1\%$

Zr も必要により含有させる元素であって、含有させれ

ば Ti と同様に鋼中の不純物である N を ZrN として固定する作用がある。この作用を確実に得るには、 0.005% 以上とするのが好ましい。また、過剰に含有させると Ti 同様に粗大な ZrN が析出し、孔食起点となり耐SSC性を低下させることがある。好ましくは 0.05% 以下である。 Zr を含有させる場合は、 Ti の一部を代替として用いればよい。

【0049】 $Ca:0\sim0.01\%$

Ca は必要により含有させる元素であって、含有させれば鋼中の S と結合して硫化物を形成し、介在物の形状を改善して耐SSC性を向上させる。したがって、前記の効果を確保したい場合に含有させるのがよい。なお、前記の効果を確実に得るには、 Ca は 0.0001% 以上の含有量とすることが好ましい。しかし、その含有量が 0.01% を超えると、却って耐SSC性が低下するばかりか靱性も低下し、また鋼材表面に地疵などの欠陥が発生し易くなる。したがって、 Ca の上限は 0.01% とした。

【0050】 TiN :断面 $1mm^2$ あたりの直径 $5\mu m$ 以上の TiN の数が10個以下

TiN は、実生産ラインで製造された鋼管の耐SSC性に影響し、その析出形態により耐SSC性を左右する。耐SSC性は、大きな TiN が存在する場合にそれが起点となって発生する孔食に起因しており、孔食の発生する臨界の TiN の大きさは、直径 $5\mu m$ であり、直径が $5\mu m$ 未満の大きさの TiN は腐食の起点とならない。また、直径が $5\mu m$ 以上の TiN であっても、下記の方法で求めた断面 $1mm^2$ あたり10個以下の量ならば耐SSC性を損なうことはない。

【0051】 TiN の大きさ、個数を求めるには、樹脂埋めした鋼板断面をバフ研磨仕上げして光学顕微鏡(100倍)で観察し、 $1mm^2$ あたりの視野で観察された直径が $5\mu m$ 以上の TiN の個数を数えればよい。断面 $1mm^2$ あたり10個とは、 $1mm^2$ あたりの個数を10ヶ所測定し、その平均値が10個であることを意味する。介在物は、SEMで大きさを確認しつつEDX等の成分分析手法を用い、介在物中の Ti の質量%が 50% 以上のものを TiN として同定する。 Ti 量が 50% 未満の TiN は、 Nb 系炭窒化物であり、鋳込み時に完全に鋼中に固溶し、後の熱処理時に析出するため、粗大化しないので孔食の起点とならないため除外する。鋼管の量産時には、ピレットの鋳込み条件によって粗大な TiN が未固溶のまま残存するが多い。これは実生産ラインの大量鋳込み材の場合は、実験室溶製材に比べて、鋳込み時に TiN の浮上による除去がなされにくいことや、成分偏析により介在物の析出にむらができ易いことが原因である。

【0052】実管のSSC試験をおこなった場合、孔食が多数発生して耐SSC性が低下する場合が多かったが、その孔食起点は粗大な TiN が露出した部位であっ

た。TiNは一般に酸不溶性の介在物であり、高い耐食性を持つため、それ自体が試験液中で溶解落ちることは無い。しかし酸化物系介在物とは異なり導電性であるため、鋼中に介在物として存在する状態で腐食性液中に浸漬されるとカソードサイトとして働き、TiN周囲の地鉄の低合金鋼の腐食を促進してしまう。

【0053】この場合の周囲の地鉄を溶解させる強さは、TiNの大きさに依存している。この理由は、TiNが大きいほどカソードサイトとして働く面積が大きくなり、カソードサイトの面積が大きいほどアノードサイトとなる周囲の地鉄との間に流れる電流は大きくなり、より腐食が促進されるためである。

【0054】孔食の発生する臨界のTiNの大きさは5μmであり、これ未満の大きさのTiNは孔食起点とならない。初期の孔食の大きさはTiNの周囲が溶解することでTiNが剥がれ落ちた程度の大きさ(5μm)である。[このような微小な孔食は大部分が時間経過とともに消失するが、初期の孔食数が多ければ確率的に大きな孔食に成長するものも現れ、長時間の試験期間の間に破断の起点となる可能性が高くなるのである。]大きな孔食は、孔の底で応力集中を起こす効果と、孔食の発生と成長時には周囲の地鉄に比べ孔食内部では盛んな腐食が起こっているため、拡散性水素を鋼中にトラップし、吸蔵される水素濃度を局部的に増してSSCを起こし易くするのである。

【0055】上記のような機構で孔食を発生させ、実生産工程で耐SSC性を顕著に低下させる介在物は他に例が無い。例えば、析出強化に有効なNb系、V系、Mo系の微細な炭化物は、微細であるが故に総界面積が大きく、吸蔵水素を増すことで耐SSC性を低下させること*30

*とがあるが、実験室溶製材と実管でその析出形態に大きな差は無い。

【0056】また、粗大なCaO系またはAl₂O₃系の酸化物は、腐食液中で自身が溶解落ちることにより孔食を発生することがあるが、これらは導電性介在物ではないので、カソードサイトとはならない。従って、孔食を起こす場合はTiNよりもはるかに大きいサイズの場合に限られる。

【0057】また、Zrの窒化物であるZrNもTiNと同様に導電性であるが、TiNに比べるとZrNは成長速度が遅いため、微細に析出し、実管製造時も粗大化しない。

【0058】TiNの析出量は当然のことながらTi量とN量に依存するが、TiNの大きさはTi量とN量だけでは決定されず、鋳込み時のTiNの除去効果や偏析に大きく依存する。従って、製造段階で粗大なTiNの析出を回避する手段としては、タンディッシュヒーター等により溶鋼温度を上昇させて、鋳込み時に粗大介在物を浮上し易くして除去する方法が効果的である。

【0059】

【実施例】表1に示す化学組成の17種の鋼を溶製し、各150トン)の鋼塊とし、熱間鍛造して丸ビレットとし、ピアサーで穿孔してホローシェルとし、マンドレルミルにて外径250mm、肉厚16mmのシームレス鋼管を製造した後、焼入れ、焼戻し熱処理を施した。焼入れ、焼戻し処理条件を変えて鋼記号A～Fは758MPa級に、G～I、L～Nは862MPa級に、およびJ、K、O～Qは965MPa級に強度調整した。

【0060】

【表1】

記号	化 学 組 成 (質量%)										(残部:Fe及び不純物)								区
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ti	B	Nb	V	Ca	Ni	N	O	その他	0.0008/N	
A	0.23	0.25	0.21	0.002	0.0011	1.08	0.52	0.035	0.001	0.000	0.025	-	-	0.01	0.0016	0.0024	Zr:0.052	0.0500	発 明 例
B	0.27	0.31	0.46	0.002	0.0008	0.48	0.32	0.024	0.001	0.001	0.010	0.21	-	0.01	0.0042	0.0022		0.0190	
C	0.27	0.25	0.45	0.003	0.0012	0.51	0.71	0.031	0.008	0.001	0.032	0.10	-	0.01	0.0040	0.0042		0.0200	
D	0.24	0.26	0.40	0.008	0.0010	0.99	0.69	0.050	0.010*	0.001	0.026	0.08	-	-	0.0098*	0.0030		0.0082	比 較 例
E	0.27	0.27	0.48	0.008	0.0011	0.95	0.68	0.060	0.011*	0.001	0.02	0.08	-	-	0.0078*	0.0041		0.0105	
F	0.25	0.28	0.45	0.007	0.0010	1.00	0.68	0.071	0.012*	0.001	0.026	-	-	-	0.0078*	0.0031		0.0103	
G	0.22	0.30	0.25	0.004	0.0015	1.01	0.50	0.034	0.014	0.001	0.021	-	0.002	0.01	0.0029	0.0021	Zr:0.051	0.0276	発 明 例
H	0.28	0.28	0.51	0.005	0.0023	0.50	0.31	0.024	0.015	0.002	0.018	0.20	-	0.02	0.0046	0.0025		0.0174	
I	0.27	0.31	0.42	0.006	0.0010	0.94	0.68	0.051	0.018	0.001	0.029	-	-	-	0.0043	0.0021		0.0186	
J	0.27	0.23	0.44	0.005	0.0011	0.46	0.27	0.031	0.018	0.001	0.007	0.19	-	-	0.0026	0.0032		0.0308	比 較 例
K	0.26	0.24	0.49	0.003	0.0018	0.49	0.69	0.030	0.021*	0.001	0.031	0.10	-	0.01	0.0022	0.0031	W:0.31	0.0364	
L	0.23	0.25	0.46	0.006	0.0015	1.06	0.51	0.031	0.020*	0.001	0.008	-	-	-	0.0043	0.0022		0.0186	
M	0.23	0.27	0.72	0.016	0.0041	0.96	0.16	0.040	0.024*	0.001	0.005	-	-	-	0.0063	0.0039		0.0127	
N	0.24	0.20	0.32	0.003	0.0010	0.99	0.71	0.028	0.028*	0.001	0.028	-	-	-	0.0032	0.0041		0.0256	
O	0.25	0.31	0.20	0.010	0.0011	0.98	0.69	0.031	0.031*	0.001	0.015	-	-	-	0.0055*	0.0050		0.0145	
P	0.27	0.26	0.21	0.007	0.0014	0.51	1.05*	0.051	0.040*	0.001	0.025	-	-	-	0.0006	0.0031		0.1333	
Q	0.28	0.25	0.20	0.008	0.0015	0.99	0.69	0.032	0.040*	0.001	0.031	-	-	-	0.0041	0.0022		0.0195	

* 本発明で規定する範囲外を示す

【0061】各鋼管から、長手方向に平行に引張試験片を採取し、常温(室温)で引張試験をおこなって、降伏応力(YS)を測定した。

【0062】また、平行部の直径が6.35mmで、長さが25.4mmの丸棒引張試験片を採取し、NACE TM0177-96A法に準拠した方法で耐SSC性の

評価をおこなった。すなわち、硫化水素で飽和した25℃の0.5%酢酸+5%食塩水中での定荷重試験で、硫化水素の分圧はC110が1気圧、C125~C140は1気圧の試験は過酷なことから0.1気圧で試験し、負荷応力を変化させ、720時間の試験時間中に破断しなかった最大応力を測定した。その最大応力が規格最小応力(SMYS)の85%以上のものを耐SSC性が良好と判定し、評価を○とし、85%未満は×とした。

【0063】一回の定荷重試験の残材もしくはその近い*

表2

試験番号	鋼記号	規格強度区分(MPa)	降伏応力(MPa)	径5μm以上のTIN数(個/mm ²)	耐SSC性			区分
					SMYS(%)	内は破断限界応力(MPa)	評価	
1	A	758級	807	1	90	682	○	本発明例
2	B	"	786	2	85	644	○	
3	C	"	793	4	85	644	○	
4	D*	758級	834	12*	70	530	×	比較例
5	E*	"	814	11*	70	530	×	
6	F*	"	848	15*	70	530	×	
7	G	862級	883	6	85	733	○	本発明例
8	H	"	958	8	85	733	○	
9	I	"	876	7	85	733	○	
10	J	965級	1041	6	85	820	○	
11	K	"	1048	5	85	820	○	
12	L*	862級	883	11*	70	603	×	比較例
13	M*	"	931	12*	70	603	×	
14	N*	"	937	13*	70	603	×	
15	O*	965級	1041	15*	70	678	×	
16	P*	"	1048	18*	60	579	×	
17	Q*	"	1020	17*	60	579	×	

* 本発明で規定する範囲外を示す

(鋼記号欄の*は化学組成が本発明で規定する範囲外を示す)

【0066】表2から明らかなように、YSが786~1048MPaと高強度であっても、化学組成および直径が5μm以上のTIN数が本発明で規定する範囲内にある場合は、いずれも定荷重試験において降伏応力の85%以上の負荷応力でも破断をせず、耐SSC性は良好である。

【0067】これに対し、本発明の規定を外れた比較例の場合、すべて定荷重試験での破断限界応力が85%未満であり、耐SSC性に劣っている。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば実生産ラインで製造して

*位置から10個の試料を切り出し、SEMでTINの大きさを測定しつつEDX分析してTiを50%以上含有しているTINを同定し、直径5μm以上のTINを計数した。この測定は1試料1mm²の面積で測定し、10個の平均個数を求めた。

【0064】上記の各種試験結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

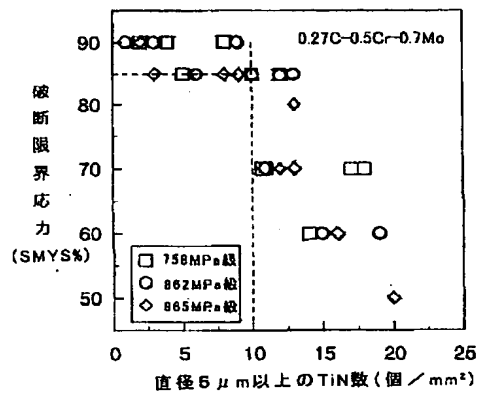
もYSが758MPa(110ksi)以上の高強度でも安定した耐SSC性を有する鋼管が得られ、油井やガス井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、輸送用のラインパイプ、さらには化学プラント用配管などに用いて優れた効果を発揮し、産業上極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】直径が5μm以上のTINの1mm²あたりの個数と耐SSC性との関係を示す図である。

【図2】TiおよびN含有量と直径が5μm以上のTINの析出個数との関係を示す図である。

【図1】



【図2】

